

K-2162

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-300305

(P 2001-300305 A)

(43)公開日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

(51) Int.Cl.
 B01J 20/22
 31/00
 // C01B 3/00
 33/44
 H01M 8/04

識別記号

F I
 B01J 20/22
 31/00
 C01B 3/00
 33/44
 H01M 8/04

テマコード (参考)

A 4G040
 M 4G066
 B 4G069
 4G073
 J 5H027

審査請求 未請求 請求項の数 1 ○ L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-126316 (P 2000-126316)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(72)発明者 高澤 信明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

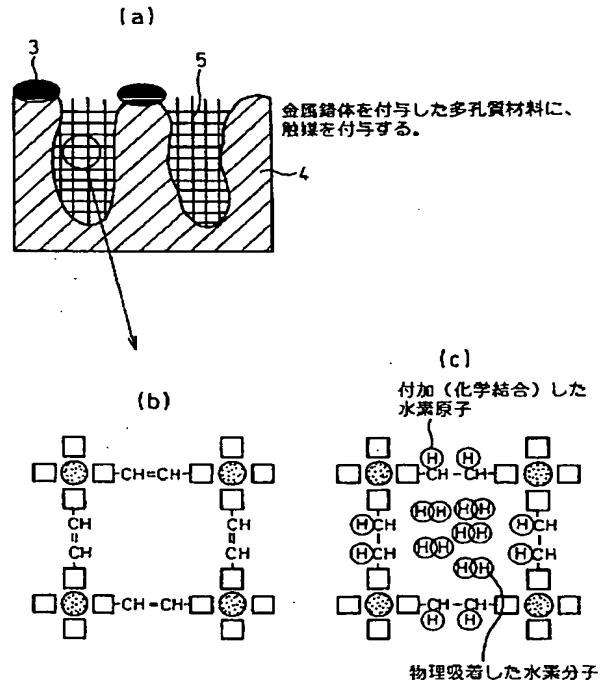
最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素吸蔵材料

(57)【要約】

【課題】 水素吸蔵材料の水素吸蔵能を向上させる。
 【解決手段】 多孔質体からなる水素吸蔵材料において、前記多孔質体の細孔内に、不飽和結合を有する有機化合物又はその錯体を担持させ、かつ前記多孔質の表面に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を担持させる。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質体の細孔内に、不飽和結合を有する有機化合物又はその錯体を担持し、かつ前記多孔質の表面に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を担持している、水素吸蔵材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵材料に関する。詳細には、本発明は、エネルギー源として利用する水素を効率的に貯蔵することのできる水素吸蔵材料に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の動力源として、現在はガソリン、軽油を燃料とするレシプロエンジンが主流となっている。しかしながら、大気汚染等の社会問題と燃料の長期安定供給のエネルギー問題に対する対策から、既存のガソリン、軽油を代替する低公害でかつ長期安定供給可能な燃料が検討されている。このような代替燃料のうち、水素燃料は炭素を含まず、燃焼によって生ずるものは水であるため、その排気ガスは窒素酸化物を除けば問題ではなく、大気汚染対策として水素燃料エンジンの開発が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水素燃料の最大の問題は、その貯蔵法と運搬法にある。すなわち、水素を気体として貯蔵・輸送するには高圧ガスボンベが用いられ、このような高圧貯蔵は単純ではあるが、肉厚の容器が必要であり、そのため容器の重量が重くなり輸送・貯蔵効率が低く、車載等への実用化には困難である。また、水素を液体として輸送・貯蔵する場合、気体水素にくらべて輸送・貯蔵効率は向上するが、液体水素製造には高純度の水素が必要であること、ガスの液化に168calの熱を除去しなければならず、液化温度が-252.6℃という低温であり、このような超低温用の特殊な容器が必要であるため経済的に問題がある。さらに、厳重にシールしても蒸発による消失を避けることはできない。

【0004】そこで最近、水素の貯蔵方法として水素吸蔵合金を用いることが提案され、一部実用化されている。これは、合金と水素を化合させて水素化物を形成し、金属容積の数百倍もの水素を結晶格子間に蓄える方法である。この方法は、安全性、効率、経済性の観点から上記の気体及び液体として輸送・運搬する方法よりも有利であるが、現状では合金自体の重量が重く、またMg系の軽量な水素吸蔵合金ではその使用温度が290℃と高いといった問題があり、燃料として車載するには実用的でない。本発明は、車載可能なかつ水素吸蔵能の高い水素吸蔵材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記問

題点を解決するために、多孔質体からなる水素吸蔵材料において、前記多孔質体の細孔内に、不飽和結合を有する有機化合物又はその錯体を担持させ、かつ前記多孔質の表面に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を担持させている。

【0006】不飽和結合を有する有機化合物又はその錯体を細孔内に担持した多孔質体は、それ自体、水素分子を物理吸着によって吸蔵することができる。さらに、この多孔質体は表面に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を有しており、この触媒金属の作用によって多孔質体表面において水素分子は水素原子に分離される。この水素原子は水素分子と比較して、細孔のより内部にまで入り込むことができる。さらにこの水素原子は細孔内に担持されている有機分子もしくは錯体中の不飽和結合に付加し、化学結合を形成することにより、化学的に吸着される。その結果、本発明の水素吸蔵材料は、単に物理吸着によって吸着する場合よりも、より多くの水素を吸蔵することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の水素吸蔵材料を構成する多孔質体としては、各種の材料、例えば活性炭、グラファイト、ゼオライト、シリカ、アルミナ、チタニア等を用いることができる。さらに、この多孔質体として、層状粘土鉱物、例えばハイドロタルク石群、モンモリロン石群、カオリナイト等を用いることもできる。

【0008】このような多孔質体に水素分子を吸着・吸蔵させようすると、分子状態ではこの多孔質体の表面のみに吸着し、その内部、すなわち細孔内や層状粘土鉱物の層間に水素分子を取り込ませることは困難であり、従って水素の吸蔵能には限界がある。

【0009】ところが、水素を原子状で多孔質体に吸蔵させると、この材料の内部に、すなわち細孔内部もしくは層間内部にまで水素原子を取り込ませることができ、より多くの水素を吸蔵させることができる。このため、本発明では、多孔質体の表面上に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を担持させている。このような触媒金属を設けることにより、水素分子はこの触媒金属上で原子に解離し、原子状態で細孔内もしくは層間内に入り込むことができる。このような水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属としては、水素化物を形成する金属、例えば、白金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、水素吸蔵合金等を用いることができる。

【0010】水素吸蔵合金とは、比較的容易に水素化物を形成して多量の水素を吸蔵するとともに、わずかな加熱や減圧だけで水素化物が解離し、多量の水素を放出する合金をいう。この水素吸蔵合金から発生する水素は分子状の水素ではなく、原子状の水素であり、従って放出された水素は容易に多孔質体の細孔もしくは層間に入り

込むことができる。この水素吸蔵合金としては、例えばLaNi₅、TiFe等を用いることができる。

【0011】この水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を多孔質体の表面上に担持させる方法は、通常の触媒金属担持方法を用いることができる。また、この触媒金属は、多孔質体の表面上に被膜として担持させてもよい。この場合、通常の金属成膜方法、例えば真空蒸着、スパッタリング、CVD法等を用いることによって担持させることができる。

【0012】さらに、本発明の水素吸蔵材料では、多孔質体の細孔内に不飽和結合を有する有機化合物もしくは錯体が配置されており、上記のようにして触媒金属によって解離された水素原子は、この不飽和結合に化学的に付加することによって化学的に吸着されることになる。このような不飽和結合を有する有機化合物としては特に制限はなく、不飽和結合、すなわち二重結合もしくは三重結合を有する化合物、例えばラウリル酸、ドデシル硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等を用いることができる。この不飽和結合は、有機分子の主鎖中にあってもよいが、側鎖に含まれていることが好ましい。

【0013】多孔質体として層状粘土鉱物を用いた場合を図1に示す。図1(a)に示す層状粘土鉱物1は、多くの層からなっており、その層間距離は通常数Å程度である。そして、この層は電荷を有しており、この電荷を中和するために層間に介在イオン(図1(b)中ではC_{0,2+})が存在している。この介在イオンを上記有機物質で置換することにより、層間に有機物質を挿入するのであるが、あらかじめ加熱によってこの介在イオンを脱離させておくことが好ましい。そのため、層状粘土鉱物を500～600℃で2時間加熱する。次いで、上記有機物質を、その水溶性を高めるためにNa、K等の金属塩として用い、この金属塩を水に最大限溶解させ、この溶液中に上記加熱処理した層状粘土鉱物を浸漬させ、水洗し、乾燥することにより、層状粘土鉱物の層間に有機分子を挿入する。最後に、この層状粘土鉱物の表面に触媒金属を担持させ、図1(c)に示すような本願発明の水素吸蔵材料が得られる。

【0014】図1(c)及び図1(d)に示すように、層間に有機分子2を挿入することにより、層間は10～20Åに拡張する。図1(e)に示すように、この水素吸蔵材料に水素分子を接触させると、表面上の触媒金属3の作用によって水素分子は水素原子に分離する。層に入った水素原子は、図1(f)に示すように、有機分子中の二重結合部に付加反応し、化学的に吸着される。また、層間が広がっているため、分子状態の水素も層間に侵入しやすくなり、物理吸着も促進される。

【0015】この多孔質体の細孔内には、不飽和結合を有する有機化合物の錯体を配置してもよい。この錯体としては、例えば酸と金属塩を反応させることにより形成されるものである。この酸としては、ジカルボン酸、例

えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アジピン酸、ピメリレン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を用いることが好ましい。また金属塩としては、酸としてジカルボン酸を用いる場合、カルボン酸金属塩、例えば蟻酸金属塩、酢酸金属塩を用いることが好ましい。さらに、金属としては錯体を形成する遷移金属、特に4配位の金属、例えば銅を用いることが好ましい。

【0016】この錯体は、有機溶媒に対して難溶であるため、有機溶媒に溶解させて多孔質体の細孔内に導入することができない。またこの錯体は水溶性ではあるが、水に溶解させると、錯体の構造が壊れてしまい、気体吸着能を失うため、錯体を形成後に水に溶解させて多孔質体の細孔に導入することもできない。そこで本発明では、錯体を形成後に多孔質体の細孔に導入するのではなく、酸の溶液と金属塩の溶液を混合後、細孔内に導入し、この細孔内で反応させることによって、細孔内において錯体を形成する。

【0017】具体的には、まず金属塩、例えばカルボン酸の金属塩をメタノールに溶解し、残さを濾過によって除去する。溶媒としてメタノールを用いるのは、水を用いると、金属塩の溶解度が高いため、形成した錯体の析出が困難であるからである。これとは別に、酸、例えばと、二重結合もしくは三重結合を含むジカルボン酸をメタノールに溶解し、残さを濾過によって除去する。そしてこの金属塩溶液と酸溶液を混合する。次いでこの混合溶液に多孔質体を含浸させる。含浸後、溶液を60～80℃に加熱し、還流加熱を20～40時間行い、細孔内で錯体を析出させ、多孔質体を溶液から取り出し、乾燥させる。最後に、この多孔体に触媒金属を担持させる。

【0018】こうして得られた本発明の水素吸蔵材料を図2に示す。図2(a)及び2(b)に示すように、錯体5は多孔質体4の細孔内で格子状の構造をとっている。この水素吸蔵材料に水素分子を導入すると、表面に担持させた触媒金属によって、水素分子は水素原子に分離され、図2(c)に示すように、錯体中の不飽和結合に付加し、化学的に吸着される。さらに、この錯体は格子状の構造をとっているため、格子間に水素分子を効率的に捕捉することができ、水素分子の物理吸着性も向上する。

【0019】

【発明の効果】以上のように、本発明の水素吸蔵材料は、多孔質体から構成されているため、水素分子を物理的に吸着できることに加え、この多孔体の表面に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する触媒金属を担持しているため、水素を原子状態で吸着することができ、さらに細孔内に不飽和結合を有する有機分子を担持しているため、導入された水素原子をこの不飽和結合に付加することによって化学的に吸着することができ、より多くの水素を吸蔵することができる。

【図面の簡単な説明】

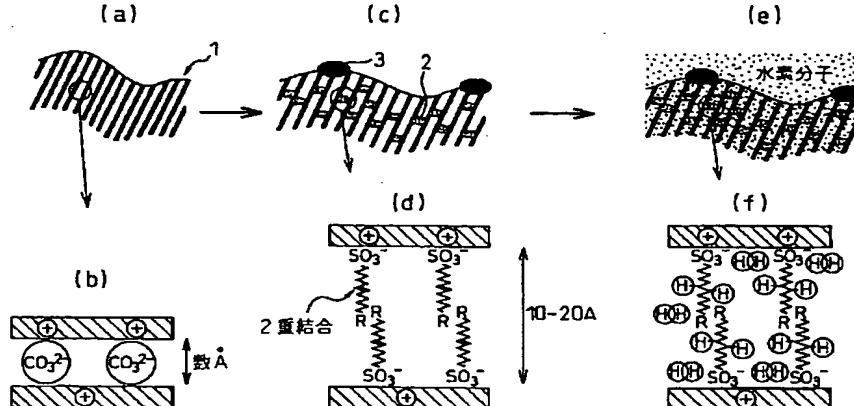
【図1】本発明の水素吸蔵材料の一態様の製造工程及び水素の吸蔵状態を示す断面図である。

【図2】本発明の水素吸蔵材料の他の態様の製造工程及び水素の吸蔵状態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 … 層状粘土鉱物
- 2 … 有機分子
- 3 … 触媒金属
- 4 … 多孔質体
- 5 … 錫体

【図1】



【図2】

図2

